

4.15

امتزاز: مادة ترتبط بمادة على السطح (سائلة غازية منحلة صلب)

اختياري / ✗ ✓ / علل / عرف / معادلة امتزاز
استنتاج / مخطط بياني 22 / مسألة

كلية الصيدلة
السنة الثانية



الكيمياء الفيزيائية الصيدلانية

القسم العملي

مدرس المقرر:
د.ميسم الجرده

مقرر كامل





الجلسة الأولى: تحديد ثابت تشرد حمض ضعيف باستخدام مقياس pH

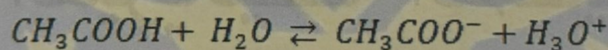
مقدمة:

يتم قياس pH المحلول ببساطة حاليا في جميع المخابر بوساطة مقياس **pH**-mete . يعتمد المبدأ الأساسي لقياس pH بوساطة هذا المقياس على قياس فرق الكمون بين مسريين يغمسان في المحلول، حيث يبقى كمون أحدهما ثابتا لا يتعلق بالتغيرات التي تطرأ على المحلول ويدعى **بمسرى المقارنة**، بينما يتعلق كمون المسرى الآخر بتركيز شوارد الهيدروجين في المحلول ويدعى **بالمسرى المؤشر** (المشعر) . لذلك فإن فرق الكمون بين المسريين يتوقف على pH المحلول الذي وضعا فيه.

يمكن تحديد ثابت تشرد حمض ضعيف باستخدام مقياس pH **بطريقتين** :

تعتمد الطريقة الأولى على القياس المباشر ل pH ، أما الطريقة الثانية فتعتمد على معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم.

سنستخدم في تجربتنا حمض الخل CH_3COOH ، والذي يتشرد بشكل جزئي وفق المعادلة الكيميائية التالية:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

يعطى ثابت تشرد حمض الخل Ka بالعلاقة التالية:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{CH_3COOH} \quad ...(1)$$

حيث يعبر القوسان المربعان عن التركيز عند الوصول إلى حالة التوازن، لكن يتضح من معادلة التشرد أنه عند التوازن يكون $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$ ، كما أن تركيز حمض الخل عند التوازن يرتبط بتركيزه البدئي C_{CH_3COOH} بالعلاقة التالية:

$$[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH} - [CH_3COO^-]$$

هكذا يمكننا كتابة علاقة ثابت التشرد على الشكل التالي:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{C_{CH_3COOH} - [CH_3COO^-]}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{CH_3COOH} - [H_3O^+]} \dots (2)$$

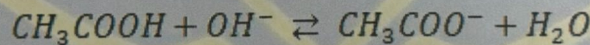
نعلم أن : $[H_3O^+] = 10^{-pH} \dots (3)$

كما أن: $pK_a = -\log K_a \dots . (4)$

ولذلك عند معرفة pH محلول حمض الخل وتركيزه البدئي، يمكننا حساب ثابت تشرده Ka، وكذلك حسابpKa .

يذكر أن ثابت تشرد الحمض لا يتغير بتغير تركيزه البدئي عند نفس الدرجة من الحرارة.

عند معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم يحدث التفاعل التالي:



$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

يمكن إعادة ترتيب العلاقة (1) لتصبح بالشكل التالي:

$$K_a = [H_3O^+] . \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

وبأخذ للوغاريتم العشري لطرفي المعادلة السابقة وضربهما ب (-1) تنتج العلاقة التالية:

$$-\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

$$pK_a = pH - \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) \dots (5)$$

مع الإضافات المتتالية من هيدروكسيد الصوديوم وقبل الوصول إلى نقطة التكافؤ، ينخفض تركيز حمض الخل بينما يرتفع تركيز شاردة الخلات في المحلول؛ ف إذا كان الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم لتعديل كامل حمض الخل والوصول إلى نقطة التكافؤ هو V_{eq}، فإنه عند إضافة حجم مساوٍ ل ($\frac{V_{eq}}{2}$) ، سيكون تركيز حمض الخل في المحلول الناتج مساويا لتركيز شاردة الخلات في هذا المحلول أي $[CH_3COO^-]$ =[CH3COOH] ، وعندئذ تصبح العلاقة (5) بالشكل التالي:

$$pK_a = pH$$

وهكذا فإن قيمة pK_a تساوي قيمة pH المحلول الناتج بعد إضافة حجم من محلول هيدروكسيد الصوديوم يعادل نصف الحجم اللازم منه لتعديل كامل حمض الخل والوصول إلى نقطة التكافؤ.

الهدف من التجربة:

- ✓ تحديد ثابت تشرد حمض الخل بالقياس المباشر ل pH ، والبرهان على بقائه ثابتا مع تغير تركيز الحمض البدئي عند نفس الدرجة من الحرارة.
- ✓ تحديد ثابت تشرد حمض الخل بمعايرته بهيدروكسيد الصوديوم.

أولاً: تحديد ثابت تشرد حمض الخل بالقياس المباشر ل pH:

طريقة العمل:

تحضر أربعة محاليل (20مل من كل منها) لحمض الخل بتراكيز مختلفة، ولتكن: 0.5N , 0.1N, 0.05N ,0.01N ، بحيث تحضر المحاليل الثلاثة الأخيرة بتمديد المحلول الأم لحمض الخل ذي التركيز 0.5N والموجود في المخبر.

تقاس pH كل محلول من المحاليل الأربعة المحضرة بوساطة مقياس pH .

ثانياً: **النتائج والحسابات:**

يحسب تركيز شوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ في كل محلول من المحاليل الأربعة من العلاقة (3).
يحسب ثابت تشرد حمض الخل Ka من العلاقة (2)، ثم تقارن القيم الناتجة من المحاليل الأربعة.
تحسب قيمة pKa من العلاقة (4)، ثم تقارن القيم الناتجة من المحاليل الأربعة.
ترتب النتائج في جدول كالتالي:

رقم المحلول	1	2	3	4
N	0.5N	0.1N	0.05N	0.01N
pH				
$[H_3O^+]$				
Ka				
pKa				

مسائل للحل:

1 - لدينا محلول لحمض الخل تركيزه 0.6 M وتركيز شاردة الخلات له $3.25*10^{-3}$ M عند درجة حرارة إجراء التجربة. والمطلوب:

1- احسب قيمة pH لهذا المحلول. 2- احسب ثابت تشرد حمض الخل.

3- احسب قيمة pK_a لهذا الحمض.

2- أضيف 20ml من الماء المقطر إلى 5ml من محلول لحمض الخل تركيزه 0.5M ثم قيس pH المحلول الناتج فكانت قيمته تساوي 2.88 عند درجة الحرارة 25 C والمطلوب:

1- احسب تركيز شاردة الخلات في المحلول. 2- احسب تركيز شوارد الهيدروكسيد في المحلول.

3 - احسب ثابت تشرد حمض الخل.

انتهت الجلسة الأولى

$pH + pOH = 14$
$pOH = 14 - pH$
$pOH = 14 - 2.88$
$pOH = 11.12$
$[OH^-] = 10^{-pOH}$
$[OH^-] = 10^{-11.12} = 7.58\times10^{-12} M$

$10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$
$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2.88}} = 7.58\times10^{-12} M$

$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 10^{-pH} = 10^{-2.88} = 1.32\times10^{-3} M$

$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]-[CH_3COO^-]} = \frac{(10^{-2.88})^2}{0.1 - 10^{-2.88}} = \frac{(1.32\times10^{-3})^2}{0.1 \times 1.32\times10^{-3}} = 1.77\times10^{-5}$

$M.V = M'.V'$
$0.5\times5 = M'.25$
$M' = \frac{0.5\times5}{25} = 0.1$

الجلسة الثانية: تحديد كثافة السوائل والأجسام الصلبة

مقدمة:

تتميز كل مادة نقية بثوابت فيزيائية معينة يمكن استخدامها كوسيلة لتعيين المادة، أي مطابقتها للمادة المعروفة. وإن ثبات هذا الثابت الفيزيائي أو أي ثابت عند تكرار تنقية المادة قد يكون دليلاً في كثير من الأحيان على أنه تم الحصول على المادة في صورة نقية. ومن أهم طرق القياس الفيزيائية هي الكثافة، درجة الانصهار، التوتر السطحي، اللزوجة.

وسندرس بدايةً الكثافة وطرائق تحديدها للسوائل والأجسام الصلبة.

تُعرف كثافة سائل ما بأنها: النسبة بين كتلة جسم ما والحجم الذي تشغله هذه الكتلة ضمن شروط محددة من الضغط ودرجة الحرارة. ويرمز للكثافة عادةً (d أو ρ)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad ..(*)$$

تقدر كتلة السائل m عادة بالغرام أما حجم السائل V فغالباً ما يقدر بالسنتيمتر المكعب أي الميليمتر، إذا واحدات الكثافة هي: g/cm^3 أو g/ml .

ويمكن التعبير عن الكثافة بالجملة السغثية بالنسبة للغازات (gr/Lit) وبالنسبة للسوائل والأجسام الصلبة (gr/cm^3).

تُعرف الكثافة النسبية لسائل ما $d_{T_2}^{T_1}$: بأنها نسبة كثافة السائل عند درجة الحرارة T_1 إلى كثافة الماء عند درجة الحرارة T_2 ، أو هي نسبة كتلة حجم معين من السائل عند درجة الحرارة T_1 إلى كتلة الحجم نفسه من الماء عند درجة الحرارة T_2، أي:

$$d_{T_2}^{T_1} = \frac{\rho_{T_1}}{\rho' T_2} = \frac{m_{T_1}}{m' T_2} \ldots (2)$$

حيث : ρ_{T_1} : هي كثافة السائل عند درجة الحرارة T1

ρ'_{T_2} : هي كثافة الماء عند درجة الحرارة T2

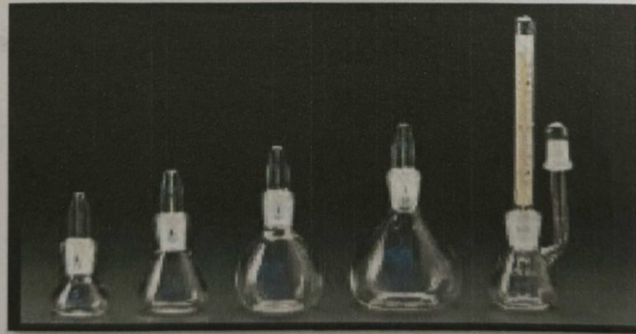
m_{T_1} : هي كتلة حجم معين من السائل عند درجة الحرارة T1

m'_{T_2} : هي كثافة الماء عند درجة الحرارة T2

تقاس كثافة السوائل:

عادة اعتماداً على مبدأ أرخميدس (تعيين الدافعة التي يطبقها السائل على جسم معياري مغمور فيه) وهي طريقة ميزان ويستفالWestphal، أما الطريقة التي تعتمد على تحديد وزن حجم معين من السائل فهي طريقة دورق الكثافة أو الطريقة البيكنومترية، وهذه الطريقة هي التي سنستخدمها في تجربتنا قياس الكثافة بدورق الكثافة (الطريقة البيكنومترية) .

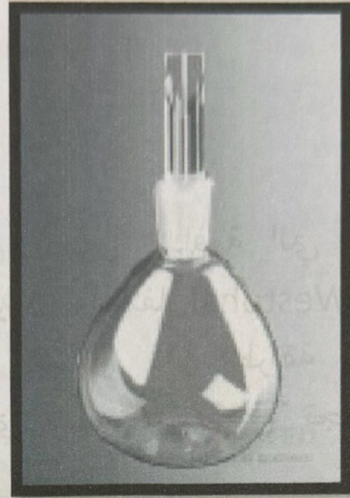
تتميز هذه الطريقة لقياس كثافة السوائل بدقة كبيرة مقارنة مع طريقة ميزان ويستفال، وهي تعتمد على استخدام أوعية حجمية خاصة تدعى مقاييس الكثافة أو البيكنومترات كما تسمى في معظم الأحيان، واقترحت لها عدة أشكال بعضها مبين في الشكل



الشكل 1: بعض نماذج البيكنومترات المستخدمة في قياس كثافة السوائل

قياس كثافة الأجسام الصلبة:

تعتبر طريقة دورق الكثافة من أسهل الطرق المتبعة حاليا لقياس كثافة الأجسام الصلبة، وخاصة **دورق الكثافة** من نموذج**(Weld)** الشكل2.



الشكل 2: دورق الكثافة (نموذج Weld)

تعتمد هذه الطريقة على إيجاد وزن السائل المزاح نتيجة غطس وزن معين من الجسم الصلب داخل السائل، ومن ثم إيجاد النسبة بين وزن الجسم الصلب ووزن السائل المزاح.

يدل الجدول التالي على كثافات بعض المواد عند درجة الحرارة 25 C

المادة	الكثافة (gr / cm^3)	المادة	الكثافة (gr / cm^3)
الهواء	0.001	كلوريد الصوديوم	2.16
الماء	0.997	الحديد	7.9
الإيتانول	0.79	الذهب	19.32

الهدف من التجربة

* قياس كثافة بعض السوائل (الماء، والميتانول، والإيتانول، ورباعي كلوريد الكربون.)
*تحديد كثافة مادة صلبة (كبريتات الباريوم) تجريبيا في درجة حرارة المخبر.

قياس كثافة السوائل:

طريقة العمل:

ينظف مقياس (دورق) الكثافة مع سدادته جيدا بالمزيج الكرومي وبالماء المقطر عدة مرات، ثم يشطفا جيدا بالغول أو بالأسيتون، ومن ثم يجففا بوساطة تيار من الهواء الحار والجاف.
يوزن الدورق بدقة وهو فارغ وجاف وليكن وزنه m ، ثم يملأ بالماء المقطر المغلي والمبرد حتى خطه العياري، ويغلق بلطف بسدادته المصنفرة ذات القناة الشعرية، وذلك لعدم ترك فقاعات هوائية داخله وليكن وزنه (m_1)
تكرر الخطوات السابقة باستخدام الميتانول بدلاً من الماء المقطر (في هذه الحالة يكون وزن الدورق مع السائلm_2).
تكرر الخطوة السابقة باستخدام الإيتانول وباستخدام رباعي كلوريد الكربون.

النتائج والحسابات:

تكتب النتائج كما يلي:

وزن دورق الكثافة وهو فارغ: $m=\cdots$ gr

وزن الدورق وهو مملوء بالماء المقطر: $m_1=\cdots$ gr

وزن الدورق وهو مملوء بالسائل المراد تحديد كثافته : $m_2=\cdots$ gr

تحسب الكثافة النسبية للسوائل السابقة من العلاقة التالية:

$$d_{T_2}^{T_1}=\frac{m_2-m}{m_1-m}$$

تحسب الكثافة d_4^T.

تنظم النتائج في جدول كالتالي:

السائل	$m_1 - m$	$m_2 - m$
الميتانول		
الايتانول		
رابع كلور الكربون		

قياس كثافة الأجسام الصلبة:

طريقة العمل:

ينظف دورق الكثافة مع سدادته جيدا بالمزيج الكرومي وبالماء المقطر عدة مرات، ثم يشطفا جيدا بالغول أو بالأسيتون، ومن ثم يجففا بوساطة تيار من الهواء الحار والجاف.

يوزن دورق الكثافة بدقة وهو فارغ وجاف وليكن وزنه m ، ثم يملأ بالماء المقطر المغلي والمبرد حتى خطه العياري، ويغلق الدورق بعد ذلك بهدوء بسدادته المصنفرة ذات القناة الشعرية، ثم يوزن من جديد وليكن وزنه. $m1$

يفرغ الدورق من الماء المقطر ويجفف جيداء ثم توضع فيه كمية صغيرة (10غرام) من المادة الصلبة الناعمة، وبوزن من جديد وليكن وزنه. m_2

يملأ الدورق الحاوي على المادة الصلبة بالماء المقطر حتى الخط، و يوزن من جديد وليكن وزنهm_3 .

النتائج والحسابات

تسجل النتائج بالشكل التالي:

وزن دورق الكثافة وهو فارغ: gr $m=\cdots$

وزن الدورق وهو مملوء بالماء المقطر: $m_1=\cdots$ gr

وزن الدورق مع المادة الصلبة الموجودة فيه : $m_2=\cdots$ gr

وزن الدورق الكلي (يحوي المادة الصلبة والماء حتى خطه العياري gr $m_3=\cdots$)

يحسب وزن المادة الصلبة $M1$ و وزن الماء المزاح $M2$ كما يلي:

وزن الماء المقطر الموجود بدورق الكثافة $M=m_1-m$

وزن المادة الصلبة الموجودة في الدورق $M_1=m_2-m$

وزن الماء المزاح: $M_2=(m_1-m)-(m_3-m_2)$

تحسب كثافة المادة الصلبة بوساطة العلاقة التالية:

$$d=\frac{M_1}{M_2}$$

مسألة للحل:

تم وزن كرة من الحديد قطرها 0.5 mm في دورق حجمي سعته 50 ml فكان 90.5gr و تم وزن الدورق و هو مملوء بالماء فكان 85.5 gr علماً أن وزن الدورق و هو فارغ 78.5 gr . إذا علمت أن وزن الدورق و الكرة بعد إضافة الماء للحجم 50 ml هو 92.5 gr و كثافة الماء في درجة حرارة إجراء التجربة كانت 0.998 gr / cm³ فالمطلوب احسب كثافة الكرة.

- وزن الدورق وهو فارغ : $m=78.5$ gr
- وزن الدورق وهو مملوء بالماء المقطر : $m_1=85.5$ gr
- وزن الدورق مع المادة الصلبة : $m_2=90.5$ gr
- وزن الدورق الكلي يحوي المادة الصلبة والماء : $m_3=92.5$ gr
- وزن الماء المقطر الموجود بدورق الكثافة : $M=m_1-m$
$M=85.5-78.5=7$ gr
- وزن المادة الصلبة الموجودة في الدورق : $M_1=m_2-m$
$M_1=90.5-78.5=12$ gr

وزن الماء المزاح : $M_2=(m_1-m)-(m_3-m_2)$

$M_2=(85.5-78.5)-(92.5-90.5)$

$M_2=7-2=5$ gr

حساب كثافة المادة الصلبة :

$d=\frac{M_1}{M_2}=\frac{12}{5}=2.4$ g/cm³

انتهت الجلسة الثانية

الجلسة الثالثة: استخدام المسعر الحراري في قياس حرارة التعديل

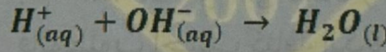
مقدمة :

تُعرف حرارة أو انتالبية التَعديل بأنها كمية الحرارة المنتشرة نتيجة تكون مول واحد من الماء عند تفاعل حمض أو أساس في المحاليل الممددة، وعادة ما تقدّر بالكيلو جول أو بالكيلو كالوري لكل مول منتشر من الماء أثناء تفاعل التعديل.

ومن المتعارف عليه اعتبار حرارة التفاعل موجبة في حالات التفاعلات الماصة للحرارة، فإن انتالبية التعديل سوف تكون سالبة.

تترافق التفاعلات التي تحدث بين المحاليل المائية الممددة للحموض القوية والمحاليل المائية الممددة للأسس القوية دائماً بانتشار كمية ثابتة من الحرارة تساوي: 55.9 KJ/mol = 13.36 Kcal/ mol

يُفسر ثبات كمية الحرارة المنتشرة في هذه الحالة على أساس أن التفاعل يجري بين شوارد الهيدروجين و شوارد الهيدروكسيل المميهة، و ذلك لأن الحموض القوية و الأسس القوية تتفكك في محاليلها المائية الممددة تفككاً تاماً و يؤدي التفاعل بين الشاردتين المذكورتين إلى تشكل مول واحد من جزيئات الماء ضعيفة التفكك وفق المعادلة:



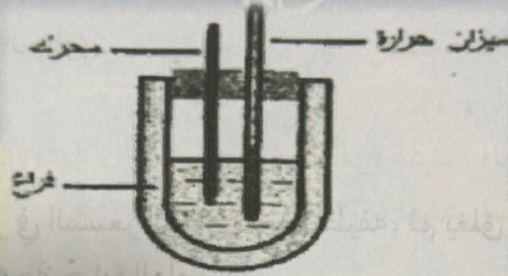
$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$$

أي أن المفعول الحراري لتفاعل حمض قوي مع أساس قوي مستقل عن كل من شرسبة الحمض وشرجبة الأساس، أما حرارة تعديل حمض ضعيف بأساس قوي او أساس ضعيف بحمض قوي فقد بينت التجارب أنها ليست ثابتة ففي مثل هذه الحالة تحدث عمليتان في آن واحد:

- ❖ تفكك الكهرليت الضعيف وتترافق العملية بمفعول حراري هو حرارة التفكك، ويجب أن تؤخذ هذه الكمية بعين الاعتبار.
- ❖ عملية التعديل أي التفاعل بين شوارد الهيدروجين وشوارد الهيدروكسيل.

المسعر الحراري:

تقاس حرارة التعديل بين الحموض والأسس باستخدام المسعر الحراري (الشكل 1). حيث يتكون المسعر من جدار مضاعف من الزجاج مع إحداث فراغ بين الجدارين، كما تكون الوجوه الداخلية لهذه الجدران مطلية بمعدن وظيفته إلغاء الضياع الحراري أو إنقاصه بالإشعاع، ويُغلق الجهاز بسدادة من الكاوتشوك (أو الفلين) تحوي فتحتين: الأولى لإدخال المحرك والثانية لميزان الحرارة.



الشكل 1: المسعر الحراري

عند صب محلول الحمض ذي الكتلة m_1 على محلول الأساس ذي الكتلة m_2 والموجود في المسعر (أو بالعكس) فإن قياس ارتفاع درجة الحرارة (ΔT) الملحوظ بعد إضافة محلول الحمض (أو الأساس) يسمح بتعيين كمية حرارة التعديل.

إذا افترضنا أن كمية الحرارة المنتشرة (Q) جرى امتصاصها كلياً من نفس المحلول ذي الكتلة (m_1+m_2)، فإن ذلك سيؤدي إلى ارتفاع في درجة الحرارة (ΔT) يرتبط مع كمية الحرارة المنتشرة (Q) بالعلاقة التالية:

$$Q = (m1+m2).\ C.\ \Delta T \ ......\ (1)$$

حيث: c هي الحرارة النوعية (السعة الحرارية النوعية) للمحلول.

يمتص المسعر وملحقاته عملياً جزءاً من الحرارة المنتشرة، وتكون قيمة هذه الحرارة مساوية ($W.\Delta T$)، حيث Wهو المكافئ المائي للمسعر وبذلك تصبح العلاقة (1) كما يلي:

$$Q = (m_1+m_2).\ C.\ \Delta T + W.\ \Delta T \qquad ......\ (2)$$

القسم العملي:

تهدف التجربة إلى:

تعيين المكافئ المائي للمسعر الحراري.
تعيين حرارة تعديل حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم.
تعيين حرارة تعديل حمض الكبريت بهيدروكسيد الصوديوم.
تعيين حرارة تعديل حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم، ثم حساب حرارة تفكك حمض الخل .

1-تعيين المكافئ المائي للمسعر الحراري:

طريقة العمل:

يسكب 50ml من الماء المقطر في المسعر الحراري بعد تنظيفه، ثم يغلق بالسدادة التي يخترقها المحرك و ميزان الحرارة، و بعدها تقاس درجة حرارة الماء (T_c).
يسكب في بيشر نظيف 50ml من الماء المقطر، ثم يسخن مع التحريك حتى تصبح درجة حرارة الماء أعلى من درجة حرارة المخبر بحوالي 15°C،و عندها يوقف التسخين ، و تسجل درجة حرارة الماء الساخن(T_h).
يسكب الماء الساخن بسرعة في المسعر فوق الماء البارد، ثم يحرك بهدوء وتسجل أعلى درجة حرارة يحصل عليها (T_m).

النتائج و الحسابات:

يحسب المكافئ المائي للمسعر من العلاقة:

$$m_h (T_h-T_m) = m_c(T_m-T_c) + W(T_m-T_c)$$

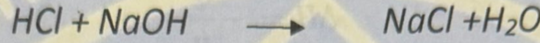
$$W = \frac{m_h(T_h - T_m) - m_c(T_m - T_c)}{T_m - T_c}$$

حيث:

m_h هي كتلة الماء الساخن (نفرض أن $m_h = 50gr$) و m_c هي كتلة الماء البارد (نفرض أن $m_c = 50gr$)

2-تعيين حرارة تعديل حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم:

يتفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الصوديوم ليتشكل كلوريد الصوديوم والماء، وذلك وفق المعادلة:



$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

طريقة العمل:

يسكب 50ml من هيدروكسيد الصوديوم 1M في المسعر بعد تنظيفه، ثم يغلق بالسدادة التي يخترقها المحرك وميزان الحرارة، وبعدها تقاس درجة حرارة الماء (T_1).

يسكب في بيشر نظيف 50ml من حمض كلور الماء 1M، ثم يحرك وتقاس درجة حرارة المحلول حيث يجب أن تكون مساوية تقريباً ل (T_1).

يسكب محلول حمض كلور الماء بسرعة في المسعر فوق محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم يحرك بهدوء وتسجل أعلى درجة حرارة يحصل عليها (T_2).

النتائج والحسابات:

تحسب كمية الحرارة المنتشرة (Q) عند مزج *50 ml* من محلول حمض كلور الماء *1M* مع *50ml* من محلول هيدروكسيد الصوديوم *1M*، وذلك من العلاقة (2) :

$$Q = (m_1+m_2).\ C.\ \Delta T + W.\ \Delta T$$

حيث:

m_1 هي كتلة محلول حمض كلور الماء (نفرض هنا أن $m_1 = 50gr$)

m_2 هي كتلة محلول هيدروكسيد الصوديوم (نفرض هنا أن $m_2 = 50gr$)

C هي الحرارة النوعية للمحلول (نفرض هنا أن $C = 1\ Cal.g^{-1}.C^{\circ -1}$)

W هو المكافئ المائي للمسعر (عينت قيمته في الفقرة العملية السابقة)

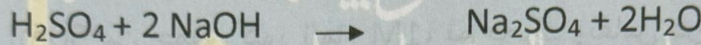
ΔT الارتفاع المقاس في درجة الحرارة عند مزج محلولي الحمض والأساس: $\Delta T = T_2 - T_1$

يحسب عدد مولات الماء المتشكلة في هذه التجربة (n) ثم تحسب حرارة أو انتالبية التعديل (ΔH) الموافقة لتشكل مول واحد من الماء عند تعديل حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم، وذلك من العلاقة التالية:

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}$$

3- تعيين حرارة تعديل حمض الكبريت بهيدروكسيد الصوديوم:

يتفاعل حمض الكبريت مع هيدروكسيد الصوديوم لتتشكل كبريتات الصوديوم والماء وذلك وفقاً للمعادلة:



$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

طريقة العمل:

يسكب 50ml من هيدروكسيد الصوديوم 1M في المسعر بعد تنظيفه، ثم يغلق بالسدادة التي يخترقها المحرك وميزان الحرارة، وبعدها تقاس درجة حرارة الماء (T_1).
يسكب في بيشر نظيف 50ml من حمض الكبريت 0.5M، ثم يحرك وتقاس درجة حرارة المحلول حيث يجب أن تكون مساوية تقريباً ل (T_1).
يسكب محلول حمض الكبريت بسرعة في المسعر فوق محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم يحرك بهدوء وتسجل أعلى درجة حرارة يحصل عليها (T_2).

النتائج والحسابات:

تحسب كمية الحرارة المنتشرة (Q) عند مزج *50 ml* من محلول حمض الكبريت *0.5M* مع *50ml* من محلول هيدروكسيد الصوديوم *1M* ، وذلك من العلاقة (2) :

$$Q = (m_1+m_2)\,.C.\,\Delta T + W.\,\Delta T$$

حيث:

m_1 هي كتلة محلول حمض الكبريت (نفرض هنا أن $m_1 = 50gr$)

m_2 هي كتلة محلول هيدروكسيد الصوديوم (نفرض هنا أن $m_2 = 50gr$)

c هي الحرارة النوعية للمحلول (نفرض هنا أن $C = 1\ Cal\ .g^{-1}.C^{°-1}$)

Wهو المكافئ المائي للمسعر (عينت قيمته سابقاً)

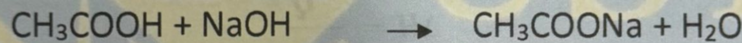
ΔT هو الارتفاع المقاس في درجة الحرارة عند مزج محلولي الحمض والأساس: $\Delta T = T_2 - T_1$

يحسب عدد مولات الماء المتشكلة في هذه التجربة (n) ثم تحسب حرارة أو انتالبية التعديل (ΔH) الموافقة لتشكل مول واحد من الماء عند تعديل حمض الكبريت بهيدروكسيد الصوديوم، وذلك من العلاقة التالية:

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}$$

تقارن قيمة حرارة التعديل الناتجة مع القيمة المحسوبة في الفقرة العملية السابقة.

4 – تعيين حرارة تعديل حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم وحساب حرارة تفكك حمض الخل:



$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

طريقة العمل:

يسكب 50ml من هيدروكسيد الصوديوم 1M في المسعر بعد تنظيفه ، ثم يغلق بالسدادة التي يخترقها المحرك و ميزان الحرارة ، و بعدها تقاس درجة حرارة الماء (T_1).
يسكب في بيشر نظيف 50ml من حمض الخل 1M ، ثم يحرك و تقاس درجة حرارة المحلول حيث يجب أن تكون مساوية تقريباً ل (T_1).
يسكب محلول حمض الخل بسرعة في المسعر فوق محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم يحرك بهدوء وتسجل أعلى درجة حرارة يحصل عليها (T_2).

النتائج والحسابات:

تحسب كمية الحرارة المنتشرة (Q) عند مزج *50 ml* من محلول حمض الخل *1M* مع *50ml* من محلول هيدروكسيد الصوديوم *1M* ، وذلك من العلاقة (2) :

$$Q = (m_1+m_2).\ C.\ \Delta T + W.\ \Delta T$$

حرارة تفكك حمض ضعيف = ΔHn (حمض قوي أساس قوي) (1) ثابتة − ΔHn (حمض ضعيف أساس قوي) (2)

حيث:

m_1 هي كتلة محلول حمض الخل (نفرض هنا أن $m_1 = 50gr$)

m_2 هي كتلة محلول هيدروكسيد الصوديوم (نفرض هنا أن $m_2 = 50gr$)

c هي الحرارة النوعية للمحلول (نفرض هنا أن $C = 1\ Cal\ .g^{-1}.C^{\circ -1}$)

W هو المكافئ المائي للمسعر (عينت قيمته سابقاً)

ΔT هو الارتفاع المقاس في درجة الحرارة عند مزج محلولي الحمض و الأساس: $\Delta T = T_2 - T_1$

يحسب عدد مولات الماء المتشكلة في هذه التجربة (n) ثم تحسب حرارة أو انتالبية التعديل (ΔH) الموافقة لتشكل مول واحد من الماء عند تعديل حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم، وذلك من العلاقة التالية:

$$\Delta H = -\frac{Q}{n}$$

تحسب حرارة تفكك حمض الخل من الفرق بين حرارة تعديل حمض قوي بأساس قوي و حرارة تعديل حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم المحسوبة هنا.

مسألة للحل:

مزج في مسعر حراري 15ml من محلول لحمض كلور الماء تركيزه 1M مع 10ml من محلول لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2M ثم قيست أعلى درجة حرارة للمزيج الناتج فكانت تساوي 29°C. إذا علمت أن درجة حرارة كلا المحلولين قبل المزج كانت تساوي 24°C و أن المكافئ المائي للمسعر الحراري المستخدم يساوي 15gr فالمطلوب:

احسب حرارة التعديل مقدرة بـ Kcal / mole.

(باعتبار كثافة محلولي الحمض والأساس تساوي 1gr/ml و الحرارة النوعية لكلا المحلولين تساوي 1cal/g/C°.

$\Delta T = T_2 - T_1 = 5$

$\Delta H_n = -\frac{Q}{n} = ?$

$n = C.V$ ، $n = 1 \times 15 \times 10^{-3} = 15 \times 10^{-3}$

$n_{OH} = 2 \times 10 \times 10^{-3} = 20 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2}$

$Q = (m_1 + m_2) \cdot c \cdot \Delta T + W \cdot \Delta T$

$Q = (15+10) \times 1 \times 5 + (15 \times 5)\ cal$

$Q = 125 + 75 = 200\ cal$ نأخذ n الصغيرة

$Q = 200 \times 10^{-3} = 0.2\ Kcal$

إذا كان حمض قوي وأساس قوي نأخذ (n) الأصغر.

$\Delta H = -\frac{Q}{15 \times 10^{-3}}\ Kcal/mol$

$\Delta H = -\frac{0.2}{0.015} = -13.33\ Kcal/mol$

انتهت الجلسة الثالثة

الجلسة الرابعة: دراسة امتزاز حمض الخل في محلول مائي على الفحم الفعال

الهدف من التجربة:

. دراسة امتزاز حمض الخل على سطح الفحم الفعال.

. التعرف على ظاهرة الامتزاز السطحي فوق الأجسام الصلبة.

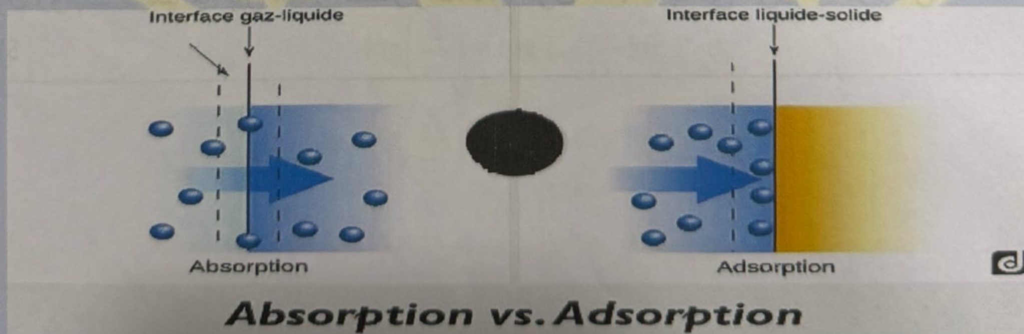
. تعيين ثابتي فرندليش للامتزاز وذلك من أجل حمض الخل في درجة حرارة ثابتة.

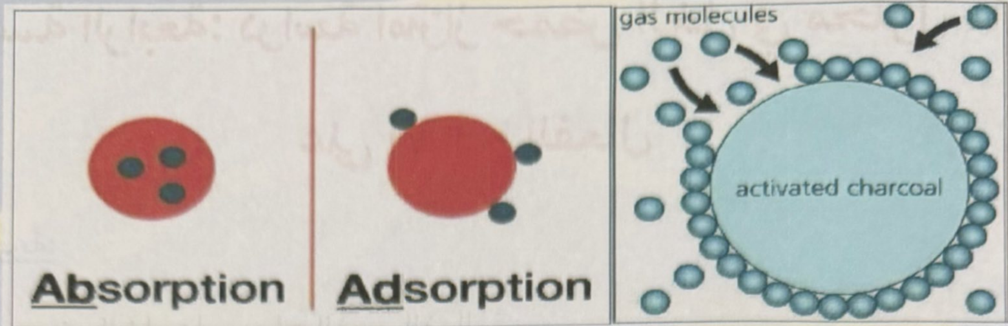
مقدمة:

الامتزاز (الادمصاص Adsorption): هي عملية ترتبط فيها مادة غازية أو سائلة أو منحلة (تسمى بالمادة الممتزة) على سطح مادة صلبة (تسمى بالمادة المازة) وذلك نتيجة لقوى التجاذب بين ذرات المادة الممتزة أو جزيئاتها السطحية وبين مثيلاتها من الجسم الصلب الماز.

ويكون الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة للسطح الماز اما من خلال قوى فاندرفالس (Vander Waals)الضعيفة فيسمى امتزازا فيزيائياً أو من خلال تكوين روابط كيميائية مع المواقع الفعالة على السطح فيطلق عليه امتزازاً كيميائياً ويتضمن عملية تبادل شاردي.

الامتصاص (Absorption): ينتثر الغاز ضمن مسامات الجسم الصلب إذا كان مسامياً أو ينتثر داخل الجسم.





المادة المازة (adsorbent): هي المادة التي تقوم بعملية الامتزاز (الفحم الفعال).

المادة الممتزة (adsorbate): هي المادة التي امتزت (غاز الأوزون).

هنا نميز نوعين من الامتزاز:

1- الامتزاز الفيزيائي
2- الامتزاز الكيميائي

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي
تتكون طبقة واحدة على السطح	تتكون طبقات عديدة على السطح
حرارة الامتزاز أعلى من 40 KJ/mol	حرارة الامتزاز أقل من 40 KJ/mol للجزيء
تعتمد على نوع الغاز الممتز والمادة المازة	تعتمد على الغاز الممتز فقط
يمكن أن يحدث في درجات الحرارة العالية	يحدث عند درجات أقل من غليان الغاز الممتز
تتكون روابط كيميائية بين الغاز الممتز والمادة المازة	قوى التجاذب هي قوى فاندرفالس

معادلة فريندليش:

يمكن التعبير عن العلاقة بين الامتزاز او التركيز ضمن مجال واسع للتركيز نسبياً بمعادلة بسيطة تدعى بمعادلة فريندليش وذلك نسبة للعالم الذي وضعها:

$$\left(\frac{X}{m}\right) = K\,C^{\frac{1}{n}}$$

حيث:

X = هي كتلة المادة المنحلة الممتزة.

M= هي كتلة المادة المازة.

C= تركيز المحلول عند التوازن.

K, 1/n : هما مقداران ثابتان يميزان عملية الامتزاز المدروسة ضمن حدود معينة ويعرفان بثابتي امتزاز فريندليش

يمكن إيجاد قيمتي الثابتين K , 1/n بيانياً بالتمثيل البياني للعلاقة التابعية f(X/m)= f(logC) والتي تنتج عن معادلة فريندليش بعد كتابتها بالشكل اللوغاريتمي:

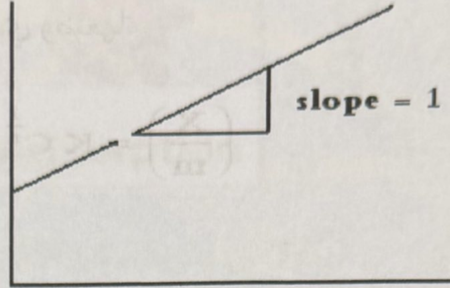
$$\left(\frac{X}{m}\right) = K\,C^{\frac{1}{n}}$$

$$\log\left(\frac{X}{m}\right) = \log K + \log C^{\frac{1}{n}}$$

$$\log\left(\frac{X}{m}\right) = \log K + \frac{1}{n}\log C$$

$$\log\left(\frac{X}{m}\right) = \frac{1}{n}\log C + \log K$$

بالتمثيل البياني لهذه العلاقة نحصل على مستقيم ميله (1/n) أما احداثي نقطة تقاطعه مع محور التراتيب فيساوي logK



القسم العملي:

في البداية نضع كمية من الفحم في فرن عند الدرجة 120 لمدة ساعة قبل البدء بالتجربة وذلك من أجل تنظيف السطح.

1- تحضر ثلاثة محاليل(100مل) لحمض الخل بتراكيز مختلفة (0.5 N , 0.25 N, 0.125 N 0.0625N) بحيث يحضر كل منها بتمديد الحجم المناسب من محلول حمض الخل ذي التركيز1N بالماء المقطر.

2- توضع المحاليل المحضرة في أربع أرلينات ويضاف (1gr) من الفحم الفعال إلى كل منها ثم نقوم بالتحريك محتويات كل أرلينة جيداً لمدة (15دقيقة) وبعدها ترشح محتوى الأرلينات كل على حِدة باستخدام ورق الترشيح.

3- بعد تمام الترشيح يؤخذ (10مل) من كل رشاحة من رشاحات المحاليل الأربعة وتضاف إلى كل منها عدة قطرات من محلول الفينول فتالئين ثم تعاير الرشاحات كل على حِدة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز **(0.5 N)** حتى تلون المحلول بلون وردي ثابت.

النتائج والمناقشة:

تحسب نظاميات محاليل حمض الخل الأربعة بعد الامتزاز وذلك من قانون المعايرة:

(حمض الخل) $N_2 . V_2 = N_1 . V_1$ (هيدروكسيد الصوديوم)

N_1: نظامية محلول حمض الخل بعد الامتزاز (تحسب من أجل كل محلول مدروس)

V_1: هو الحجم المأخوذ من الرشاحة للمعايرة (10 مل)

N_2: هي نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم المستخدم في المعايرة (0.5N)

V_2: هو الحجم المستهلك من محلول هيدروكسيد الصوديوم للوصول إلى نهاية المعايرة.

نحول النظاميات الناتجة بعد الامتزاز إلى المولية ثم يحسب اللوغاريتم العشري لكل تركيز منها.

تحسب كتلة حمض الخل الموجود في المحلول مدروس قبل الامتزاز (X_1) وبعده (X_2) من العلاقتين:

$$X_1 = \frac{N_1 * E * v}{1000} \qquad X_2 = \frac{N_2 * E * v}{1000}$$

N_1: نظامية محلول حمض الخل قيل الامتزاز

N_2: هي نظامية محلول حمض الخل بعد الامتزاز.

E: وزن المكافئ الغرامي لحمض الخل

V: حجم مجلول حمض الخل المدروس والذي أضيف اليه الفحم الفعال (مقدراً بالميليلتر) (100 مل)

** تحسب كتلة حمض الخل (X) التي امتزت على الكتلة الموجودة من (1gr) الفحم الفعال في حجم قدره (100ml) من كل محلول وذلك بوساطة العلاقة التالية: $X = X_1 - X_2$

** تحسب النسبة(X/m) من أجل كل محلول مدروس ثم يحسب اللوغاريتم العشري لكل منها.

** ترتب النتائج:

رقم المحلول	1	2	3	4
N_1				
V_{NaOH}				
N_2				
C(mol/l)				
Log C				
X_1				
X_2				
X				
X/m				
Log (X/m)				

** ترسم العلاقة البيانية $f(\log(X/m)) = f(\log C)$ وذلك لتحديد ثابتي فرندليش (K , 1/n) من أجل حمض الخل على الفحم الفعال عند درجة حرارة التجربة.

مسألة للحل:

أضيف كتلة معلومة من الفحم الفعال إلى أرلينة تحوي على 50ml من محلول مائي لحمض الخل تركيزه 0.25N. ثم رجت محتويات الأرلينة جيداً حتى الوصول إلى شروط التوازن بعد ذلك رُشح محتوى الأرلينة ثم أُخذ 25ml من الرشاحة وعُويرت بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.2N فلزم منه 12.5ml للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة. والمطلوب: احسب كتلة حمض الخل الممتز من قبل الكتلة المضافة من الفحم الفعال.

انتهت الجلسة الرابعة

$X = X_1 - X_2$

$X_1 = \frac{N_1 \cdot E \cdot V}{1000} = \frac{0.25 \times \frac{60}{1} \times 50}{1000} =$

$X_2 = \frac{N_2 \cdot E \cdot V}{1000} = \frac{0.1 \times \frac{60}{1} \times 50}{1000} =$

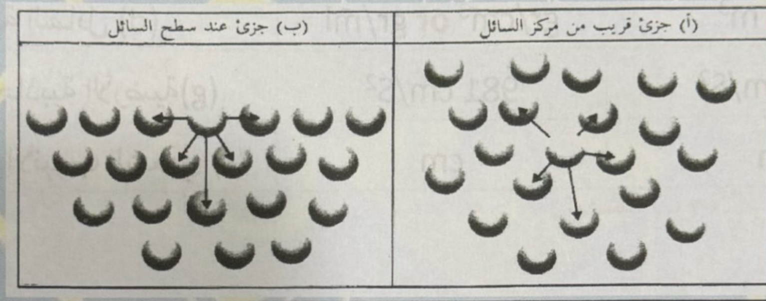
$N \cdot V = N' \cdot V'$

$N \times 25 = 0.2 \times 12.5 \rightarrow N = 0.1N$

الجلسة الخامسة: التوتر السطحي

الهدف من التجربة: تعيين التوتر السطحي لمادة مجهولة

مقدمة: تخضع جزيئات الطبقة السطحية من السائل إلى قوى تجاذب بينها وبين طبقات السائل الداخلية أكبر من القوى التي تخضع لها جزيئات السائل الداخلية وهذا يؤدي إلى ظهور طاقة زائدة على جزيئات الطبقة السطحية (الطاقة السطحية) لا تتمتع بها جزيئات الطبقات الأخرى من السائل.

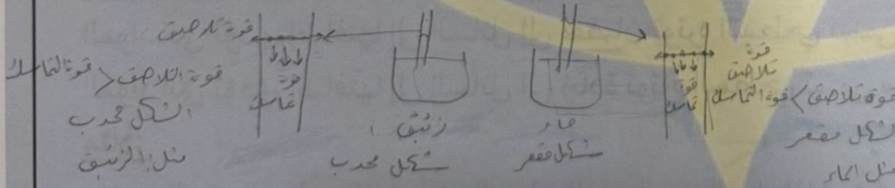


تعتبر ظاهرة التوتر السطحي والتي تحدث في السوائل نتيجة لعدم توازن القوة المؤثرة على الجزيئات السطحية كمثيلتها في داخل السائل، إن التوتر السطحي هو المسؤول عن ظاهرة ارتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية

التوتر السطحي:

هو تماسك جزيئات سطح السائل بقوة تجعله يتحمل الضغط الواقع عليه إلى درجة معينة.

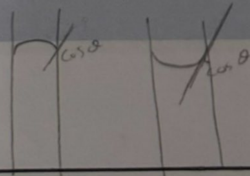
أو: هو قوة مؤثرة في واحدة الطول المطبق على الخط الحدودي الملامس لسطح السائل الذي يقاوم تمدد مساحة السطح وواحدته:



1- dyne/cm

2- N/m

من ثم فقد استخدمت هذه الظاهرة لتعيين مقدار التوتر السطحي لسائل ما طبقاً للمعادلة الآتية:



$$S = \frac{h\,d\,g\,r}{2\,COS\alpha}$$

S: زاوية التبلل في حالة السوائل التي تبلل السطوح الصلبة مثل الماء فإنها تساوي تقريباً صفراً. وعندما تكون زاوية التماس تساوي صفراً فإن $\cos 0 = 1$

ونبين ملخص للوحدات المستخدمة في قياسات التوتر السطحي:

وحدة معامل التوتر السطحي	dyne / cm	N/m
وحدة ارتفاع السائل (h)	cm	m
وحدة كثافة السائل (d)	gr/cm^3 or gr/ml	Kg/m^3
وحدة تسارع الجاذبية الأرضية(g)	$981\ cm/S^2$	$9.81\ m/S^2$
وحدة نصف قطر الأنبوب الشعري (r)	cm	m

العوامل المؤثرة على التوتر السطحي:

1- درجة الحرارة:

يتغير التوتر السطحي بتغير درجة الحرارة لأنه يتبع الحركة الحرارية لجزيئات السائل، حيث تزداد هذه الحركة بزيادة درجة الحرارة مما يؤدي إلى اضعاف القوى الجزيئية ثم إلى تناقص التوتر السطحي.

2- نوع السائل (الكثافة):

كلما كانت كثافة السائل أكبر كان التوتر السطحي أكبر (علاقة طردية)

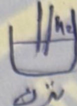
3- طبيعة الوسط (المادة المنحلة بالسائل):

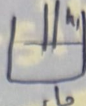
المواد التي تؤدي إضافتها إلى السائل إلى نقصان توتره السطحي تسمى **مواد فعالة سطحياً**

المواد التي تؤدي إضافتها إلى السائل الى زيادة توتره السطحي تسمى **مواد لا فعالة سطحياً**

مثلاً:

ينقص التوتر السطحي للماء على السطح الفاصل مع الهواء إذا احتوى الماء على الكحول أو الماء، ويزداد التوتر السطحي إذا كانت المواد المنحلة قلويات او بعض الأملاح.





طرق قياس التوتر السطحي:

1- الخاصة الشعرية:

تعتبر أفضل وأسهل طريقة لتحديد التوتر السطحي باستخدام الأنبوب الشعري وتعتمد على تعيين ارتفاع السائل في الانبوب الشعري نستخدم قانون Jurin:

$$S = 1/2\ h.d.g.r$$

حيث:

S : التوتر السطحي

h :ارتفاع السائل في الانبوب الشعري.

d : كثافة السائل

g: تسارع الجاذبية الأرضية

r : نصف قطر الأنبوب الشعري لكن: r ، g : ثوابت

نلجأ إلى تحديد التوتر السطحي للسائل المدروس بالنسبة إلى التوتر السطحي لسائل آخر معلوم التوتر السطحي فيكون:

$$S_1 = 1/2\ h_1 .\ d_1 .\ g .\ r$$

$$S_2 = 1/2\ h_2 .\ d_2 .\ g .\ r$$

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1/2\ h1.d1\ .g\ .r}{1/2\ h2.d2\ .g\ .r}$$

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1/2\ h1.d1}{1/2\ h2.d2}$$

ملاحظة:

يجب ألا يستعمل الأنبوب الشعري إلا لسائل واحد فقط لأن الشوائب تؤثر بدرجة كبيرة على التوتر السطحي.

طريقة العمل:

نمسك طرف الأنبوب الشعري ونغمس طرفه السفلي بالسائل الموضوع على زجاجة الساعة ونقيس الارتفاع بالنسبة للسائل داخل الانبوب عدة مرات ومن ثم نطبق القانون السابق..

2- وزن القطرات:

نطبق القانون فقط:

$$\frac{S_1 \text{ للماء المقطر}}{S_2 \text{ للمحلول}} = \frac{\text{وزن 20 قطرة من الماء المقطر}}{\text{وزن 20 قطرة من المحلول}}$$

الأدوات اللازمة:

1- زجاجة ساعة
2- أنبوب شعري
3- مسطرة مدرجة
4- ميزان لطريقة القطرات
5- بيشر
6- سحاحة

كثافة المواد gr /ml :

الماء : d=1 ، الايتانول : d= 0.811 ، الهكسان: d = 0.6548

- التوتر السطحي لبعض السوائل في الدرجة 20 درجة مئوية dyne/cm

اسم المركب	التوتر السطحي
الماء	
الايتانول	
الهكسان	

مسألة للحل:

قيس ارتفاع الايتانول في أنبوب شعري قطره 1mm فكان مساوياً 1.6mm ،فإذا علمت أن 50ml من الايتانول تزن 39.5gr عند درجة حرارة التجربة وأن تسارع الجاذبية الأرضية يساوي $9.8m/S^2$.
والمطلوب:

1- احسب التوتر السطحي للايتانول.

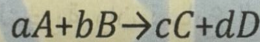
2- احسب ارتفاع الايتانول في أنبوب شعري آخر قطره 0.8mm عند نفس شروط إجراء التجربة.

انتهت الجلسة الخامسة

الجلسة السادسة: دراسة علاقة سرعة التفاعل بالتوكيز ودرجة الحرارة

مقدمة:

إن أهم ما يميز التفاعلات الكيميائية سرعتها، لكن السرعة ترتبط بعوامل عديدة كتركيز المواد المتفاعلة، وطبيعتها، ودرجة الحرارة، ووجود الحفازات ... إلخ؛ فإذا كانت جميع العوامل ثابتة ودرسنا تغير سرعة التفاعل مع تركيز المواد المتفاعلة نجد أنهما يتناسبان طردا، أي كلما كان تركيز المواد المتفاعلة أكبر كانت سرعة التفاعل أكبر. إذا كان لدينا التفاعل التالي:



$$aA+bB \rightarrow cC+dD$$

فإن سرعة التفاعل (v)تعطى بدلالة نقصان تركيز المواد المتفاعلة في واحدة الزمن أو بدلالة زيادة تركيز المواد الناتجة عن التفاعل في واحدة الزمن كما يلي:

$$v = -\frac{1}{a}.\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}.\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}.\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}.\frac{d[D]}{dt} \dots (1)$$

كما يمكن أن تعطى سرعة التفاعل بدلالة تركيز المواد المتفاعلة بالعلاقة التالية:

$$v = k\,.\,[A]^{n_1}.[B]^{n_2} \dots (2)$$

حيث يشير ثابت التناسب (k) إلى واحد من أهم المقادير الفيزيائية المميزة للتفاعل الكيميائي والمعروف بثابت سرعة التفاعل، أما القوتان n_1 و n_2 فتدلان على عددين مناسبين ينبغي رفع تركيز المادتين A و B على الترتيب إليهما كي تتوافق معادلة السرعة السابقة مع القيم التجريبية لسرعة التفاعل، حيث يعرف العدد n_1 بمرتبة التفاعل بالنسبة للمادة المتفاعلة A وكذلك يعرف العدد n_2 بمرتبة التفاعل بالنسبة للمادة المتفاعلة B، أما مجموع هذين العددين فيسمى بالمرتبة الكلية للتفاعل أو بمرتبة التفاعل فقط؛ وتجدر الملاحظة إلى أن العددين n_1 و n_2 ليسا العددين الاستيكيومتريين في

المعادلة الكيميائية الموازنة، بل ينبغي تعيينهما من تجارب السرعة؛ كما أنه ليس من الضروري أن تكون المرتبة عدداً صحيحا بل يمكن ان تكون كسرية أو سالبة وذلك إذا تناسبت سرعة التفاعل عكساً مع تركيز واحدة من المواد المتفاعلة.

إن دراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية هامة جدا وقد وجد تجريبياً أن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد غالباً بازدياد درجة الحرارة، غير أن ذلك لا يمنع حدوث بعض التفاعلات التي تتناقص سرعتها مع ازدياد درجة الحرارة، حيث تلاحظ هذه الظاهرة عند إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي في اتجاهين متعاكسين، حيث تزداد سرعة عودة نواتج التفاعل إلى المواد الأصلية بازدياد درجة الحرارة أكثر من ازدياد سرعة تحول المواد المتفاعلة الأصلية إلى نواتج التفاعل، بحيث يبدو التفاعل الكلي وكأن سرعته الإجمالية تتناقص بازدياد درجة الحرارة.

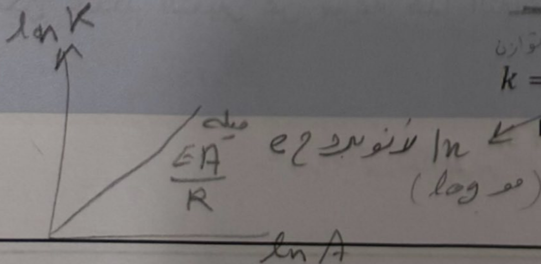
بما أن تغير درجة الحرارة لا يؤثر على كميات المواد المتفاعلة أي على تركيزها، فإن تغير سرعة التفاعل ينجم عن تغير قيمة ثابتها (k) فقط.

لقد أوجد الباحثون علاقات تجريبية مختلفة تبين تغير سرعة التفاعل بتغير درجة الحرارة، نذكر منها قاعدة فانت هوف Van't Hoff التجريبية، والتي تنص على أن سرعة التفاعل تزداد من مرتين إلى أربع مرات عند رفع درجة الحرارة بمقدار 10°C . ويدعى الرقم الدال على عدد المرات التي تزداد بها سرعة التفاعل الكيميائي (وبالتالي ثابت سرعة التفاعل)عند رفع درجة الحرارة بمقدار 10°C بعامل التفاعل الحراري أو العامل الحراري لسرعة التفاعل ويرمز له ب γ ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{v_{t+10°C}}{v_t} = \frac{k_{t+10°C}}{k_t} \quad ...(3)$$

حيث v_t هي سرعة التفاعل في درجة الحرارة t ، و $v_{t+10°C}$ هي سرعة التفاعل في درجة الحرارة $t+10°C$، و k_t هو ثابت سرعة التفاعل في درجة الحرارة t ، و $k_{t+10°C}$هو ثابت سرعة التفاعل في درجة الحرارة $t+10°C$ إلا أن أفضل تعبير لتأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل هو علاقة آرينوس Arrhenius التالية:

$$k = A.e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad ..(4)$$



حيث k هو ثابت سرعة التفاعل وتتعلق واحداته بمرتبة التفاعل، و A هو ثابت التواتر وله نفس واحدات ثابت سرعة التفاعل، و Ea هي طاقة التفعيل (طاقة التنشيط) و واحدتها kcal/mol أو kJ/mol ، و R هي ثابتة الغازات العامة، و T هي درجة الحرارة المطلقة وتقدر بK

يمكن إيجاد قيمة طاقة التفعيل بيانيا وذلك برسم العلاقة $\ln k=f(\frac{1}{T})$ ، والتي تنتج عن علاقة آرينوس بعد كتابتها بالشكل اللوغاريتمي التالي:

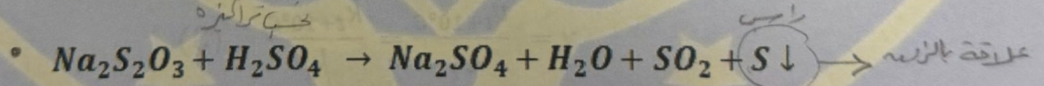
$$Lnk = ln\,A - \frac{Ea}{RT} \ldots (5)$$

تعبر هذه العلاقة عن معادلة مستقيم ميله $-\frac{Ea}{R}$ ، أما إحداثي نقطة تقاطعه مع محور التراتيب فيساوي $\log A$.

تمكننا العلاقة السابقة أيضا من حساب قيمة طاقة التفعيل وذلك بعد معرفة قيمتي ثابت سرعة التفاعل عند درجتين مختلفتين من الحرارة، فإذا كان k_1 و k_2 هما قيمتا ثابت سرعة التفاعل عند درجتي الحرارة المطلقتين T_1 و T_2 على التوالي، تنتج العلاقة التالية:

$$Ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$$

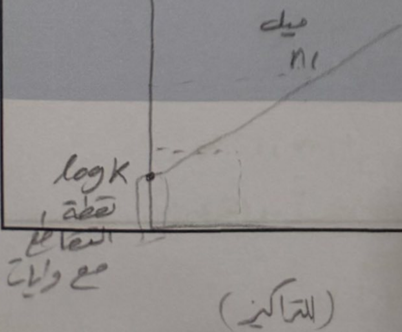
سندرس في هذه التجربة تفاعل تيوكبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت:



- $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + S\downarrow$

حيث يتحرر الكبريت على هيئة راسب أبيض مصفر، وتتعلق الفترة الزمنية الفاصلة بين بدء التفاعل وظهور العكر بتركيز المواد المتفاعلة وبدرجة الحرارة، حيث تتناسب سرعة التفاعل عكساً مع زمن ظهور العكر.

يمكن عندئذ التعبير عن سرعة هذا التفاعل بالعلاقة التالية:



ارسم بيانياً كيف تحسب علاقة السرعة مع التركيز

$$v = k.[Na_2S_2O_3].[H_2SO_4] = \frac{h}{t} \;...(7)$$

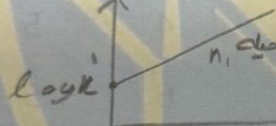
حيث h هو ثابت التناسب، و t هو زمن ظهور العكر.

عندما يكون تركيز حمض الكبريت كبيرا جدا فإن سرعة التفاعل تتعلق بتركيز تيوكبريتات الصوديوم فقط، وبالتالي تأخذ علاقة سرعة التفاعل الشكل التالي:

$$v = k'.[Na_2S_2O_3]\frac{h}{t} \;...(8)$$

حيث $k'=k.[H_2SO_4]$ ، وهذا يعني أن k' في هذه الحالة هو جداء مقدارين ثابتين، لذا فهو مقدار ثابت . سنكتب العلاقة بين سرعة التفاعل السابق وتركيز تيوكبريتات الصوديوم (C) كما يلي:

$$v = -\frac{dC}{dt} = K.C^n \;..(9)$$



حيث تعبر n عن مرتبة التفاعل.

يمكن إيجاد قيمتي k و n بيانياً بالتمثيل البياني للعلاقة $\log v=f(\log C)$ ، وذلك بعد كتابة علاقة سرعة التفاعل بالشكل اللوغاريتمي التالي:

$$\log v = \log k + \log C \;..(10)$$

تعبر هذه العلاقة عن معادلة مستقيم ميله n، أما إحداثي نقطة تقاطعه مع محور التراتيب فيساوي $\log k$

الهدف من التجربة:

- دراسة تأثير تركيز تيوكبريتات الصوديوم على سرعة تفاعلها مع حمض الكبريت.
- دراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل تيوكبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت.
- حساب طاقة تفعيل التفاعل حسابياً وبيانياً.

1 – تأثير التركيز على سرعة التفاعل:

طريقة العمل:

✓ تحضر مجموعتان من أنابيب الاختبار، في كل منها ستة أنابيب:

تحتوي أنابيب المجموعة الأولى على محاليل مختلفة التركيز لتيوكبريتات الصوديوم، وتحضر

هذه المحاليل الستة بتمديد محلول تيوكبريتات الصوديوم ذي التركيز 0.3 N والموجود في المخبر

بالماء المقطر كما هو مبين في الجدول التالي:

رقم الأنبوب	1	2	3	4	5	6
$V_{Na_2S_2O_3}$ $0.3N$ mL	1	2	3	4	5	6
V_{H_2O} mL	9	8	7	6	5	4

يحتوي كل أنبوب من أنابيب المجموعة الثانية على 2 mL من حمض الكبريت.

✓ يضاف محتوى كل أنبوب من أنابيب المجموعة الثانية إلى محتوى أنبوب مقابل من أنابيب المجموعة الأولى، ويحرك الناتج بوساطة قضيب زجاجي، ويحدد الزمن اللازم لظهور العكر(t) في كل أنبوب بدءاً من لحظة إضافة محتويي الأنبوبين.

النتائج والحسابات:

- تحسب نظاميات المحاليل الستة المحضرة من تيوكبريتات الصوديوم بوساطة قانون التمديد:

$$\text{بعد التمديد} \quad N_1.V_1 = N_2.V_2 \quad \text{قبل التمديد}$$

$$N_2 = \frac{0.3 \times V_1}{10}$$

- تحسب تراكيز المحاليل المحضرة من تيوكبريتات الصوديوم مقدرة ب mol/L
- تحسب سرعة التفاعل كمقدار يتناسب عكساً مع الزمن اللازم لظهور العكر من أجل كل تركيز من تراكيز تيوكبريتات الصوديوم ، أي أننا سنعبر في الحسابات عن سرعة التفاعل بمقلوب الزمن اللازم لظهور العكر.
- تدون النتائج في جدول كالتالي:

رقم المزيج	1	2	3	4	5	6
$V_{Na_2S_2O_3}\ 0.3N\ mL$	1	2	3	4	5	6
$V_{H_2O}\ mL$	9	8	7	6	5	4
$V_{H_2SO_4}\ mL$	2	2	2	2	2	2
$N_{Na_2S_2O_3}$						
$V_{Na_2S_2O_3}\ mol/L$						
t (S)						
$\frac{1}{t}\ (S^{-1})$						
Log $(\frac{1}{t})$						
Log C						

ترسم العلاقة البيانية $\log(\frac{1}{t})=f(\log C)$ ، وذلك لتحديد قيمتي الثابتين k و n في علاقة سرعة التفاعل.

انتهت الجلسة السادسة

الجلسة السابعة: دراسة علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة

2 – تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل:

طريقة العمل:

- يحضر أنبوبا اختبار: يوضع في الأنبوب الأول 5 mL من محلول تيوكبريتات الصوديوم 0.3 N مع 5ml من الماء المقطر، ويوضع في الأنبوب الثاني 2 mL من حمض الكبريت.
- يوضع الأنبوبان في حمام مائي وتضبط درجة حرارته عند 20°C
- يضاف محتوى الأنبوب الثاني إلى محتوى الأنبوب الأول، ويحدد الزمن اللازم لظهور العكر.
- تكرر التجربة ثلاث مرات أخرى، ولكن في كل مرة تغير درجة حرارة الحمام المائي كما يلي: 30°C، 40°C، و50°C

النتائج والحسابات:

- تحسب درجات الحرارة في التجربة مقدرة ب K
- تحسب سرعة التفاعل كمقدار يتناسب عكساً مع الزمن اللازم لظهور العكر من أجل كل تركيز من تراكيز تيوكبريتات الصوديوم أي $v \propto \frac{1}{t}$، أي أننا سنعبر في الحسابات عن سرعة التفاعل بمقلوب الزمن اللازم لظهور العكر.
- ترتب النتائج في جدول كالتالي:

T(°C)	20	30	40	50
T(K)				
t(s)				
$\frac{1}{t}(s^{-1})$				

				$\ln(\frac{1}{t})$
				$\frac{1}{T}(K^{-1})$

- ترسم العلاقة البيانية $\ln(\frac{1}{t})=f(\frac{1}{T})$ ، وتحدد قيمة طاقة تفعيل التفاعل Ea من التمثيل البياني الناتج.
- تحسب طاقة التفعيل من العلاقة (6) ، وتقارن القيمة الناتجة مع القيمة المحسوبة بيانياً .
- يحسب معامل التفاعل الحراري (γ) من العلاقة(3)

ملاحظة:

عند رسم العلاقة البيانية $\ln k=f((\frac{1}{T})$ ، يمكن تعويض قيم $v\propto(\frac{1}{t})$ بدلاً من قيم ثابت سرعة التفاعل k ، وذلك لأنه عند تغير درجة الحرارة يبقى تركيز المادة المتفاعلة ثابتا مما يجعل التغيرات في سرعة التفاعل عند تغير درجة الحرارة ناتجة عن تغير ثابت سرعة التفاعل، وذلك بناء على علاقة سرعة التفاعل $v=kC^n$ ، لذا يمكن التعبير عن ثابت سرعة التفاعل بمقلوب الزمن اللازم لحدوث هذا التفاعل.

انتهت الجلسة السابعة